

JPA No.275981/1997

Title of the Invention:

Inclusively Immobilized Carriers and Method for Formation
Thereof

Abstract:

Problem to be solved: Inclusively immobilized carriers and a method for formation thereof, by which multiple problems, that is, improvement of nitrogen-removal capability and abrasive resistance, as well as improvement of forming properties during formation of the carriers, can be solved simultaneously in a simple manner.

Solution: The inclusively immobilized carriers were prepared by including a given amount of a metal oxide in a hydrous polymer gel. Additionally, the inclusively immobilized carriers were also formed by mixing metal oxide powder with activated sludge, standing the mixture for a given period of time, then suspending it into a gel stock solution, and gelling the resulting suspension.

Claims:

1. An inclusively immobilized carrier which is prepared by inclusively immobilizing a microorganism in a hydrous polymer gel, wherein said hydrous polymer gel contains at least one metal oxide powder selected from iron oxides and silicon oxide.

2. An inclusively immobilized carrier as claimed in Claim 1, wherein the content of said metal oxide powder is 5 to 20%

by weight in a hydrous gel state.

3. An inclusively immobilized carrier as claimed in Claim 1 or 2, wherein the average granular size of said metal oxide powder is 5 - 40 μ .

4. An inclusively immobilized carrier as claimed in Claim 2 or 3, wherein said metal oxide powder is a mixture containing an iron oxide and silicon oxide as major components.

5. A method for forming inclusively immobilized carriers which comprises mixing metal oxide powder with activated sludge, standing the mixture for a given period of time, then suspending it into a gel stock solution, and gelling the resulting suspension.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-275981

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 2 N 11/08			C 1 2 N 11/08	Z
C 0 2 F 3/10			C 0 2 F 3/10	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-94389

(22) 出願日 平成8年(1996)4月16日

(71) 出願人 000005452

日立プラント建設株式会社
東京都千代田区内神田1丁目1番14号

(72) 発明者 角野 立夫

東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日
立プラント建設株式会社内

(72) 発明者 小島 正行

東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日
立プラント建設株式会社内

(72) 発明者 河西 正隆

東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日
立プラント建設株式会社内

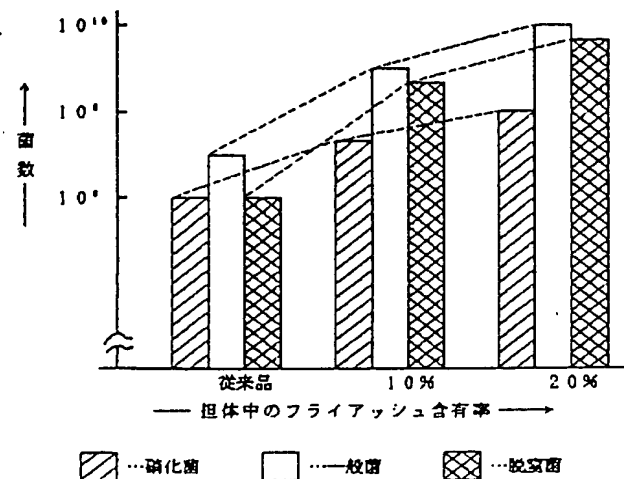
(74) 代理人 弁理士 松浦 憲三

(54) 【発明の名称】 包括固定化担体及びその形成方法

(57) 【要約】

【課題】窒素除去性能及び耐磨耗性の向上、更には担体成形時の成形性の向上という複数の課題を簡単な方法で同時に解決することのできる包括固定化担体及びその形成方法を提供する。

【解決手段】高分子含水ゲルに金属酸化物を所定量含有させて包括固定化担体を形成した。また、活性汚泥と金属酸化物微粉末を混合して所定時間放置した混合液を、ゲル原料液に懸濁させて懸濁液を調製し、該懸濁液をゲル化することにより包括固定化担体を形成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】微生物を高分子含水ゲル中に包括固定した包括固定化担体に於いて、前記高分子含水ゲル中に酸化鉄、酸化珪素から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物微粉末を含有することを特徴とする包括固定化担体。

【請求項2】前記金属酸化物微粉末の含有量は含水ゲルの状態において5～20重量%であることを特徴とする請求項1の包括固定化担体。

【請求項3】前記金属酸化物微粉末の平均粒径は、5～40 μ であることを特徴とする請求項1又は2の包括固定化担体。

【請求項4】前記金属酸化物微粉末は酸化鉄と酸化珪素を主成分とする混合物であることを特徴とする請求項2又は3の包括固定化担体。

【請求項5】活性汚泥と金属酸化物微粉末を混合して所定時間放置した混合液を、ゲル原料液に懸濁させて懸濁液を調製し、該懸濁液をゲル化することを特徴とする包括固定化担体の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は包括固定化担体及びその形成方法に係り、特に、硝化反応や脱窒反応に用いられる微生物を包括固定した包括固定化担体とその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】微生物を高分子含水ゲル中に包括固定した包括固定化担体を用いた廃水処理は、処理効率の向上、反応槽のコンパクト化、発生汚泥の低減等の特徴がある。包括固定化担体は、通常、活性汚泥をポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等のゲル原料液に懸濁させた懸濁液を、重合剤によりゲル化したものを所定の大きさに切断してペレット化することにより形成する。

【0003】そして、この包括固定化担体は、砂、活性炭、セラミックス等のように表面に微生物を付着させる生物膜型の固定化方法に比べて、微生物を選択的に且つ高濃度に固定化することができるので、特に増殖能力の小さな硝化菌の固定化方法として注目されている。硝化菌を包括固定化した包括固定化担体は、廃水中のアンモニア性窒素を除去する硝化工程に既に実用化されており、脱窒菌を包括固定化した担体を使った脱窒工程の実用化も検討されている。

【0004】ところで、硝化・脱窒工程での窒素除去効果を高めるためには、硝化工程での硝化速度を大きくしてアンモニア性窒素を効率的に亜硝酸イオン或いは硝酸イオンに硝化すると共に、脱窒工程での脱窒速度を大きくして硝化工程で生成された亜硝酸イオン、硝酸イオンを効率的に脱窒する必要がある。特に、亜硝酸イオンは微生物に対する毒性があるため、これを窒素ガスに還元することは微生物の活性を高める上で有効である。

【0005】この為には、硝化菌或いは脱窒菌を担体中に高濃度に保持する必要があると共に、担体を反応槽内で効率良く流動させて廃水との接触効率を高めることが重要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の担体は、以下の点でまだ十分なものではなかった。

①脱窒工程で十分に脱窒処理がされない、特に毒性の強い亜硝酸イオンが残存した状態で放流されてしまうため、亜硝酸イオンをより効率的に除去することができる担体が要望されている。

②反応槽内で流動する担体同志の衝突等により担体が破損されると処理水の水质に濁り等がで易く、耐磨耗性の点で充分とは言えないという欠点がある。

③従来の担体は、汚泥とゲル化剤の混合性が悪く、形成し易い材料組成が望まれている。

④担体の比重は、通常1.03程度であるが、廃水処理において廃水中のつりがね虫が付着すると、見掛け上の比重が軽くなり水面に浮き上がってしまい、反応槽内での流動性が悪くなるという欠点がある。

【0007】本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、窒素除去性能及び耐磨耗性の向上、更には担体成形時の成形性の向上という複数の課題を簡単な方法で同時に解決することのできる包括固定化担体及びその形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決する為の手段】本発明は前記目的を達成する為に、微生物を高分子含水ゲル中に包括固定した包括固定化担体に於いて、前記高分子含水ゲル中に酸化鉄、酸化珪素から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物微粉末を含有することを特徴とする。また、本発明は前記目的を達成する為に、活性汚泥と金属酸化物微粉末を混合して所定時間放置した混合液を、ゲル原料液に懸濁させて懸濁液を調製し、該懸濁液をゲル化することを特徴とする。

【0009】本発明によれば、高分子含水ゲルに酸化鉄、二酸化珪素又はその混合物を主成分とする金属酸化物微粉末を含有させるという簡単な方法で、微生物の活性を高め、含水ゲルの耐磨耗性を向上でき、更には廃水中の窒素除去性能を高めた成形性に優れた包括固定化担体を得ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下添付図面に従って本発明に係る包括固定化担体及びその形成方法の好ましい実施の形態について詳説する。本発明の発明者らは、包括固定化担体を形成する際に、酸化鉄、二酸化珪素又はその混合物を主成分とする金属酸化物の微粉末を所定量含有させることにより微生物の活性を高め、含水ゲルの耐磨耗性を向上でき、更には廃水中の窒素除去性能を高めた成形性に優れた包括固定化担体を得ることができるという予

想外の事実を見つけ出し、本発明はこのような知見に基づいて成されたものである。

【0011】図1は、本発明に係る包括固定化担体の形成方法の一例を示したフローチャートで、3mmφ、3mm長さの円柱状ペレットを形成する場合である。図1に示すように、濃縮活性汚泥と、金属酸化物微粉末とを混合して混合液を調製し、この混合液を1～2時間放置する。一方、含水ゲルとしてポリエチレングリコールブレポリマー（以下、PEGという）と重合剤としてNN'N'-テトラミチルエチレンジアミンとの混合液をPH7.5に調整したゲル原料液を調製する。次に、混合液をゲル原料液に懸濁して懸濁液を調製し、この懸濁液に重合開始剤として過硫酸カリウムを添加し、直ちに内径3mmの塩化ビニルチューブに流し込み、20°Cで10分放置してゲル化する。次に、ゲル化した棒状円柱物を長さ3mmに切断してペレット状の包括固定化担体を形成する。

【0012】この包括固定化担体の形成方法において、活性汚泥と金属酸化物微粉末を混合した混合液を1～2時間放置することにより、粉末粒子が活性汚泥に均一に分散される。この分散された混合液は、粘度もハンドリングに適した値になる。これをゲル原料液に懸濁させて懸濁液を調製し、該懸濁液をゲル化するようにしたので、ペレットにした時に金属酸化物の含有量を均一にすることができる。

【0013】本発明に使用する金属酸化物微粉末は、酸化鉄、酸化珪素、鉄と珪素の混合物等を主成分とし、平均粒径が5～40μmのものが好適である。酸化鉄の原料としては、製鉄所から排出される鉄鋼酸洗排水から回収されるフェライト、マグネタイト等の酸化物が用いることができる。酸化珪素の原料としては、窯業で使うカオリン、モンロナイト、パイロフィライト等の粘度粉末が用いられる。鉄とケイ素の混合物としては石炭燃焼炉や汚泥燃焼炉排ガス中から分離除去したフライアッシュが利用できる。

【0014】金属酸化物の平均粒子径は5～40μmの範囲のものをを使うと、活性汚泥に容易に混じり合い、均一で安定した懸濁状態を維持する。粒子径が前記の範囲よりも小さいと、混合した時に粉末の塊りができ易く、大き過ぎる場合は、粒子の一部が沈降し、ゲル化剤を加えて成形すると不均一な成形物になる。金属酸化物の添加量としては、含水ゲルの強度向上の点でみると、水が飽和した含水ゲルの5重量%以上が好ましい。また、窒素除去性能の点でみると、脱窒菌の数が増加する6重量%以上が好ましく、更には、脱窒菌が顕著に増加する10%以上が好ましい。

【0015】強度並びに菌数の増加は添加量に比例して

いるが、同時に比重が大きくなる。重い含水ゲルを液中に浮遊させようとする、と、それだけ曝気量を多くしなければならないので、実用的には20%が限界である。例えば、汚泥入りポリビニルアルコール含水ゲルの比重は1.02で、水中に落としたときの沈降速度は約3.3cm/秒であった。酸化鉄の粉末を10%添加すると比重は約1.09になり、沈降速度は6.1cm/秒に、酸化鉄の添加量を20%にすると見掛けの比重は1.17で沈降速度は9.9cm/秒に増加する。

【0016】上向流の充填層ないし流動層において使う場合には、見掛け比重は大きい方が好ましいが、曝気によって流動化させようとする、と、見掛け比重は1.1以下程度が適当である。十分に馴養処理した含水ゲルの内部では微生物はコロニーを形成して活発な生物反応を起こしていることが、電子顕微鏡等の観察から推定される。しかし、濃縮汚泥中では数個から数十個の細胞がゆるくつながって分離、集合をくり返している。この濃縮汚泥に平均粒径が10μmの二酸化ケイ素を添加すると、微生物細胞の群の間に二酸化ケイ素が、分散し、安定した懸濁液になる。懸濁液をしばらく放置しておくと、微生物の群の大きさは、ほぼ添加した金属酸化物の大きさと同程度になり微生物同士の結合も強まる。微生物はゲル化剤に含まれる有機溶剤や触媒によって被害し、ゲルの成形時に菌数は大幅に減少する。しかし、金属酸化物粒子の添加は被害の影響を緩和し、包括固定化担体の初期立上期間を短縮する。また、菌体密度とくに脱窒菌の菌数は金属酸化物の添加によって十倍ないし十数倍に増加し、硝化菌によって生成した亜硝酸、硝酸を迅速に窒素に還元することができる。

【0017】また、固定化担体を成形する際の含水ゲルとしては特に制限はなく、例えば、ポリアクリルアミド、カラギーナン、寒天、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム等を用いることができる。また、重合剤や重合開始剤は上記薬剤に限定するものではない。

【0018】

【実施例】図2は、上記実施の形態で説明した本発明の形成方法により、金属酸化物含有量が5、10、15、20%になるように成形した包括固定化担体の物性データであり、且つ金属酸化物の好ましい含有量を決定するためのデータである。表1は本発明の包括固定化担体を形成する上での組成物の組成比率を示したものである。そして、それぞれの包括固定化担体について比重、沈降速度及び耐摩耗性の指標となる圧縮強度を調べた。図2中の比較例は、金属酸化物を含有していないだけで、他の組成物は同じにして形成した従来品である。

【0019】

【表1】

組成物	組成 (%)
PEG	15
活性汚泥	2
金属酸化物	5~20
水	62~77
その他、重合剤等	1

本実施例の金属酸化物としては、酸化鉄（含有量5、15%）、カオリン（含有量10、20%）及びフライアッシュ（含有量5~20%）を用いた。フライアッシュについては、JIS規格適合品を用い、二酸化珪素含有量が50%のフライアッシュ（A）と47%のフライアッシュ（B）の2種類について行った。包括固定化担体のペレット形状としては、3mm角のサイコロ状ペレット及び3mm ϕ ×3mmの円柱状ペレットの2種類である。

【0020】また、耐摩耗性については圧縮強度を測定することにより評価した。圧縮強度は、レオメータを使用し、ペレット面に徐々に圧力をかけてペレットが破損した圧力（kg）を測定し、ペレットの断面積（ cm^2 ）で割り圧縮強度（ kg/cm^2 ）を算出した。図2の結果から、まず、つりがね虫対策について検討する。

【0021】ところで、本発明者等が実験を行ったつりがね虫対策では、つりがね虫が付着していない状態で沈降速度が5~8（ cm/sec ）程度にすることが担体の流動性の点から適切であるという知見を得、これを比重にすると、1.07~1.14程度になる。上記知見を基に図2の結果を見ると、金属酸化物として酸化鉄及びフライアッシュを使用した場合は、含有量が10%以下ではつりがね虫付着時に十分な沈降速度或いは比重を得ることができず、20%以上では包括固定化担体を流動させるためのエネルギー消費が大きくなる。カオリンの場合には、カオリン自体の比重が軽いので20%以上の添加も可能である。

【0022】次に、図2の結果から、包括固定化担体の耐摩耗性に影響のある圧縮強度についてみると、含有量が0%の従来品は、圧縮強度が2~3 kg/cm^2 であり、この程度の圧縮強度では、長期間の使用により破損しやすいという欠点がある。これに対し、金属酸化物を含有させた本発明の包括固定化担体は、含有量に比例して大きくなり、5%含有量でも従来品の約1.5倍の圧縮強度を得ることができた。この圧縮強度の結果と前記したつりがね虫対策の結果を合わせて含有量を検討する

と、含有料は5%~20%が良く、好ましくは10%~20%の範囲内である。

【0023】図3は、下水処理場の活性汚泥を種菌として、金属酸化物を添加した包括固定化担体を本発明の形成方法により形成し、アンモニア水中で2か月間馴養した後の包括固定化担体中の硝化菌、脱窒菌、一般菌のそれぞれの菌数の密度を調べた結果である。金属酸化物は、二酸化ケイ素と酸化鉄とを主成分とするフライアッシュを用い、含有量は10、20%の2水準について行った。また、比較例としては金属酸化物を添加しない従来品を用いた。

【0024】図3より、従来品の菌数は、硝化菌、脱窒菌が共に 10^8 、一般菌が 5×10^8 であった。これに対し、本発明の包括固定化担体の菌数は、フライアッシュ含有量10%では、硝化菌が 7×10^8 、脱窒菌が 3×10^9 、一般菌が 5×10^9 であり、フライアッシュ含有量20%では、硝化菌が 10^9 、脱窒菌が 8×10^9 、一般菌が 10^{10} となった。この結果から分かるように、フライアッシュを含有させることにより、硝化菌、一般菌、脱窒菌ともに菌数が増加するが、特に脱窒菌の増加が顕著であることが分かった。そして、図3の結果は、フライアッシュを含有した本発明の包括固定化担体は、フライアッシュを含有しない従来品に比べてアンモニア性窒素廃水の窒素除去性能、特に脱窒処理の性能向上の可能性を示唆している。

【0025】この馴養試験の結果から、本発明者らは、酸化鉄（含有量10%）、フライアッシュ（含有量5、10%）、カオリン（20%）を含有した本発明の包括固定化担体について、アンモニア性窒素濃度が20 mg/l の下水を使った窒素除去性能の確認試験を30日間連続して試験した。比較例としては、金属酸化物を添加しない従来品を用いた。図4はその結果である。

【0026】図4において、試験30日後の処理水のアンモニア性窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）の濃度は、金属酸化物を含有した本発明の包括固定化担体も、金属酸化物を含有しない従来品も2 mg/l 以下であり同等であった。しかしながら、処理水の亜硝酸イオン（ $\text{NO}_2\text{-N}$ ）の濃

度は、従来品が5mg/l以下であるのに対し、フライアッシュ5%の場合で2mg/l以下に、フライアッシュ10%、酸化鉄10%及びカオリン20%場合には1mg/l以下にまで低減することができた。一方処理水の硝酸イオン(NO_3-N)の濃度は、従来品が18~19mg/lであるのに対し、フライアッシュ5%の場合で14mg/l以下に、フライアッシュ10%で10mg/l以下に、酸化鉄10%で8mg/l以下に、カオリン20%で7mg/l以下になった。

【0027】このように、亜硝酸イオン(NO_2-N)濃度が低減した原因としては、図3で説明したように、金属酸化物を含有させることにより脱窒菌の密度が著しく増加し、これにより、硝酸菌によって生成した亜硝酸及び硝酸を迅速に窒素に還元した為と考えられる。上記の確認試験では、窒素除去性能の他に、図4に示すように、試験スタート時(0日目)と試験30日後の包括固定化担体の圧縮強度、比重、沈降速度の変化についても調査した。

【0028】この結果、試験30日後において、本発明の包括固定化担体及び従来品ともに試験スタート時に比べて圧縮強度、沈降速度が試験スタート時に比べて数値が小さくなっている。しかし、従来品の一部には破損が認められたのに対し、本発明の包括固定化担体は、試験スタート時の圧縮強度が大きくなっているため、破損は全く認められなかった。また本発明の包括固定化担体は流動性の点でも従来品に比べて向上が認められた。

【0029】このように、本発明は、高分子含水ゲルに

金属酸化物を含有させるという簡単な方法で、微生物に悪影響を及ぼすことなく流動性を向上でき、耐磨耗性を向上でき、更には廃水中の窒素除去性能を高めた包括固定化担体を得ることができる。更には、材料コストの安価な添加物材料を含有させることにより、高価な含水ゲルの使用量を低減することができるので、包括固定化担体のコスト削減を図ることもできる。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の包括固定化担体及びその形成方法によれば、高分子含水ゲルに金属酸化物を含有させて包括固定化担体を形成したので、窒素除去性能及び耐磨耗性の向上、更には担体成形時の成形性の向上という複数の課題を簡単な方法で同時に解決することができ、極めて有用である。

【0031】また、金属酸化物を含有させることにより比重が大きくなるので、つりがね虫対策も合わせて行うことができた。

【図面の簡単な説明】

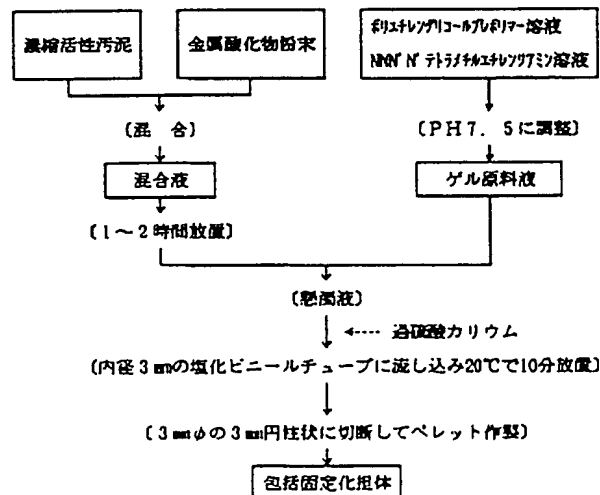
【図1】図1は本発明の包括固定化担体の形成方法を説明するフローの構成図である。

【図2】図2は本発明の包括固定化担体の物性を示した表図である。

【図3】図3は金属酸化物含有量と硝化菌、一般菌、脱窒菌との増殖速度の関係を示したグラフである。

【図4】図4は本発明の包括固定化担体を用いてアンモニア性窒素廃水を処理した時の処理水の水質等を示した表図である。

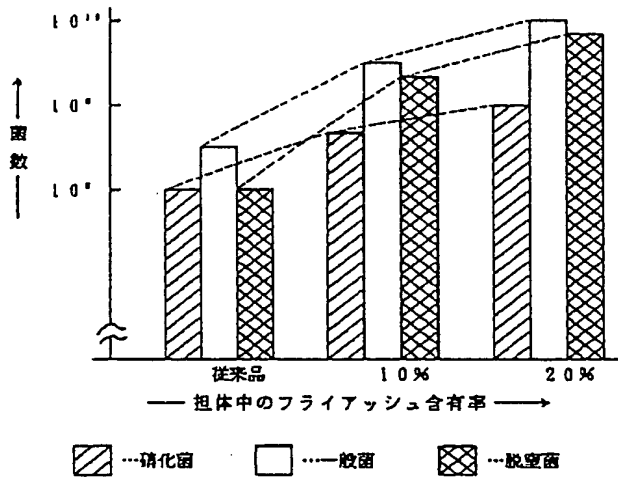
【図1】



【図2】

含量(%)	担体形状	比重 実測値	沈降速度 (cm/sec)	圧縮強度 (kg/cm)
酸化鉄	5 3mmφ×3mm円柱	1.07	5.4	4.2
	15 3mmφ×3mm円柱	1.15	8.3	4.7
カオリン	10 3mmφ×3mm円柱	1.05	4.2	3.9
	20 3mmφ×3mm円柱	1.11	7.8	4.2
フライアッシュ	10 3mm角	1.07	5.48 (5.00~6.45)	3.09
	15 3mm角	1.10	7.03 (6.85~7.45)	3.34
	20 3mm角	1.13	7.89 (7.35~8.48)	3.63
	5 3mmφ×3mm円柱	1.05	4.27 (3.85~4.40)	3.86
	10 3mmφ×3mm円柱	1.07	5.36 (5.00~5.45)	4.15
	15 3mmφ×3mm円柱	1.11	7.15 (6.33~7.69)	4.46
フライアッシュ	10 3mm角	1.08	5.43 (5.05~5.85)	3.44
	15 3mm角	1.11	6.79 (6.37~7.30)	4.43
	20 3mm角	1.14	7.51 (6.62~8.26)	4.80
比較例(従来品)	3mm角	1.04	3.58 (3.27~3.85)	2~3
	3mmφ×3mm円柱	1.04	3.51 (3.27~3.81)	2~3

【図3】



【図4】

担体種類	測定項目	0日	30日後
酸化鉄 10%含有 3mmφ×3mm円柱	処理水 NH ₄ -N(mg/l)	—	<2
	処理水 NO ₂ -N(mg/l)	—	<1
	処理水 NO ₃ -N(mg/l)	—	8
	圧縮強度 (kg/cm ²)	4.6	4.4
	比重	1.12	1.12
	沈降速度 (cm/sec)	6.9	7.1
フライアッシュ (A) 5%含有 3mmφ×3mm円柱	処理水 NH ₄ -N(mg/l)	—	<2
	処理水 NO ₂ -N(mg/l)	—	<2
	処理水 NO ₃ -N(mg/l)	—	<14
	圧縮強度 (kg/cm ²)	5.88	5.24
	比重	1.048	1.05
	沈降速度 (cm/sec)	4.27 (3.85~4.40)	4.18 (3.85~4.40)
フライアッシュ (A) 10%含有 3mmφ×3mm円柱	処理水 NH ₄ -N(mg/l)	—	<2
	処理水 NO ₂ -N(mg/l)	—	<1
	処理水 NO ₃ -N(mg/l)	—	<10
	圧縮強度 (kg/cm ²)	6.15	5.29
	比重	1.069	1.073
	沈降速度 (cm/sec)	5.36 (5.00~5.45)	5.00 (4.67~5.26)
カオリン 20%含有 3mmφ×3mm円柱	処理水 NH ₄ -N(mg/l)	—	<2
	処理水 NO ₂ -N(mg/l)	—	<1
	処理水 NO ₃ -N(mg/l)	—	7
	圧縮強度 (kg/cm ²)	4.2	4.0
	比重	1.11	1.09
	沈降速度 (cm/sec)	7.6	7.0
比較例 (従来品) 3mmφ×3mm円柱	処理水 NH ₄ -N(mg/l)	—	<2
	処理水 NO ₂ -N(mg/l)	—	<5
	処理水 NO ₃ -N(mg/l)	—	18~19
	圧縮強度 (kg/cm ²)	2.59	2.25
	比重	1.035	1.041
	沈降速度 (cm/sec)	3.51 (3.27~3.81)	3.35 (2.98~3.55)